

26. 5. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月18日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-113843  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-113843]

REC'D 15 JUL 2004

WIPO

PCT

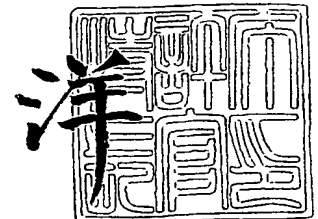
出願人 旭化成ケミカルズ株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030563

【提出日】 平成15年 4月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 71/12  
C08L 67/03

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内

【氏名】 加茂 弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成株式会社内

【氏名】 久住 祐次

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 蛭田 史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プリント基板製造用離型フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂を50重量%以上含有する樹脂組成を有する単層フィルムである、プリント基板製造用離型フィルム。

【請求項2】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂50～99.5重量部と、(B) 液晶ポリエステル0.5～50重量部からなる樹脂組成を有する単層フィルムである、プリント基板製造用離型フィルム。

【請求項3】 (A) 成分と(B)成分の合計100重量部に対して、(C) I価、II価、III価またはIV価の金属元素を含有する化合物0.1～10重量部を含有する樹脂組成を有する請求項2に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

【請求項4】 (C) I価、II価、III価またはIV価の金属元素が、Zn元素及び／またはMg元素であることを特徴とする請求項3に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

【請求項5】 (A) 成分と(B)成分の合計100重量部に対して、(D) シラン化合物0.1～5重量部を含有する樹脂組成を有する請求項2～4のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム。

【請求項6】 (D) シラン化合物がアミノ基を有することを特徴とする請求項5に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

【請求項7】 単層フィルムが、押出しチューブラー法により成形して得られることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム。

【請求項8】 単層フィルムが、Tダイ押出し法により成形して得られることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成を有し、離型性、難燃性、耐吸湿性、耐熱性および剛性に優れる、フレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、多層プリント配線板等の製造工程において、プリプレグ又は耐熱フィルムを介して銅張積層板又は銅箔を熱プレスする際に離型フィルムが使用されている。また、フレキシブルプリント基板の製造工程において、電気回路を形成したフレキシブルプリント基板本体に、熱硬化型接着剤によってカバーレイフィルムを熱プレス接着する際に、カバーレイフィルムとプレス熱板とが接着するのを防止するために、離型フィルムを用いる方法が広く行われている。

近年、環境問題や安全性に対する社会的要請の高まりから、これらの離型フィルムに対して、熱プレス成形に耐える耐熱性、プリント配線基板や熱プレス板に対する離型といった機能に加えて、難燃性、耐吸湿性、剛性が求められるようになった。吸湿すると熱プレスする際、水蒸気ガスの発生により、ふくれの原因になる場合がある。剛性が低いと、しわがよりやすく、また作業性に劣る問題がある。

#### 【0003】

しかしながら、従来離型フィルムとして使用されているポリメチルペンテンフィルム、シリコーン塗布ポリエステルフィルム、フッ素系フィルム等は、前記の離型フィルムに求められる性能を十分に満足してはいない。即ち、ポリメチルペンテンフィルムは、耐熱性、難燃性が不十分である。シリコーン塗布ポリエステルフィルムは、耐熱性が不十分でありかつシリコーンの移行によってプリント配線基板等の製品の品質を損なうおそれがある。フッ素系フィルムは耐熱性、離型性に優れているが、高価である上、剛性が低いために作業性に劣る問題がある。架橋樹脂タイプの離型フィルムが提案されているが、難燃性、剛性については十分ではなく、架橋行程という複雑なプロセスを要するという問題がある。（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4 参照）

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開 2000-263724 号公報

## 【特許文献2】

特開 2003-1772 号公報

## 【特許文献3】

特開 2003-53896 号公報

## 【特許文献4】

特開 2003-12829 号公報

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、離型性、難燃性、耐吸湿性、耐熱性および剛性に優れる、フレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムを提供することである。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を達成する技術を鋭意検討した結果、ポリフェニレンエーテル系樹脂を主成分とする樹脂組成を有する単層フィルムが、離型性、難燃性、耐吸湿性、耐熱性および剛性に優れ、フレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

1. (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂を 50 重量%以上含有する樹脂組成を有する単層フィルムである、プリント基板製造用離型フィルム、
2. (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂 50～99.5 重量部と、(B) 液晶ポリエステル 0.5～50 重量部からなる樹脂組成を有する単層フィルムである、プリント基板製造用離型フィルム、

## 【0007】

3. (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して、(C) I 価、II 価、III 価または IV 価の金属元素を含有する化合物 0.1～10 重量部を含有する樹脂組成を有する上記 2 に記載のプリント基板製造用離型フィルム、

4. (C) I 価、II 価、III 価または IV 価の金属元素が、Zn 元素及び／または Mg 元素であることを特徴とする上記 3 に記載のプリント基板製造用離型フィルム、

5. (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して、(D) シラン化合物 0.1～5 重量部を含有する樹脂組成を有する上記 2～4 のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム、

#### 【0008】

6. (D) シラン化合物がアミノ基を有することを特徴とする上記 5 に記載のプリント基板製造用離型フィルム、

7. 単層フィルムが、押出しチューブラー法により成形して得られることを特徴とする上記 1～6 のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム、

8. 単層フィルムが、T ダイ押出し法により成形して得られることを特徴とする上記 1～6 のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム、  
を提供するものである。

#### 【0009】

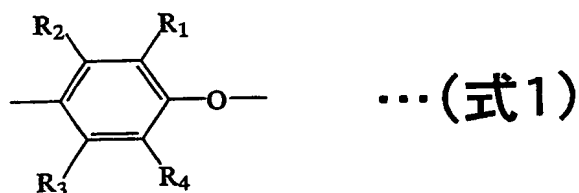
#### 【発明の実施の形態】

以下、本願発明について具体的に説明する。

本発明の (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂とは (式 1) の繰り返し単位構造

#### 【0010】

#### 【化 1】



#### 【0011】

(R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub> は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、アミノアルキル、炭化水素オキシを表わす。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニルを表す)

からなり、還元粘度 (0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定) が、0.15~1.0 dl/g の範囲にあるホモ重合体及び/または共重合体である。さらに好ましい還元粘度は、0.20~0.70 dl/g の範囲、最も好ましくは 0.40~0.60 の範囲である。

#### 【0012】

このポリフェニレンエーテル系樹脂の具体的な例としては、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ (2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ (2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ (2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル) 等が挙げられ、さらに、2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノール類 (例えば、2, 3, 6-トリメチルフェノールや 2-メチル-6-ブチルフェノール) との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと 2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) が好ましい。

#### 【0013】

本発明で使用する (A) ポリフェニレンエーテルの製造方法の例として、米国特許第 3306874 号明細書記載の第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、2, 6-キシレノールを酸化重合する方法がある。米国特許第 3306875 号、同第 3257357 号および同第 3257358 号の明細書、特公昭 52-17880 号および特開昭 50-51197 号および同 63-152628 号の各公報等に記載された方法も (A) ポリフェニレンエーテルの製造方法として好ましい。

本発明の (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂は、重合行程後のパウダーのまま用いてもよいし、押出機などを用いて、窒素ガス雰囲気下あるいは非窒素ガス雰囲気下、脱揮下あるいは非脱揮下にて熔融混練することでペレット化して用いてもよい。

#### 【0014】

本発明の (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂は、種々のジエノフィル化合物

により官能化されたポリフェニレンエーテルも含まれる。種々のジエノフィル化合物には、例えば無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアリレート、メチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ステアリルアクリレート、スチレンなどの化合物が挙げられる。さらにこれらジエノフィル化合物により官能化する方法としては、ラジカル発生剤存在下あるいは非存在下で押出機などを用い、脱揮下あるいは非脱揮下にて熔融状態で官能化してもよい。あるいはラジカル発生剤存在下あるいは非存在下で、非熔融状態、すなわち室温以上、かつ融点以下の温度範囲にて官能化してもよい。この際、ポリフェニレンエーテルの融点は、示差熱走査型熱量計（DSC）の測定において、20℃/分で昇温するときに得られる温度-熱流量グラフで観測されるピークのピークトップ温度で定義され、ピークトップ温度が複数ある場合にはその内の最高の温度で定義される。

#### 【0015】

本発明の（A）ポリフェニレンエーテル系樹脂には、ポリフェニレンエーテル樹脂単独又はポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との混合物であり、さらに他の樹脂が混合されたものも含まれる。芳香族ビニル系重合体とは、例えば、アタクティックポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体などが挙げられる。ポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との混合物を用いる場合は、ポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との合計量に対して、ポリフェニレンエーテル樹脂が70wt%以上、好ましくは80wt%以上、さらに好ましくは90wt%以上である。

#### 【0016】

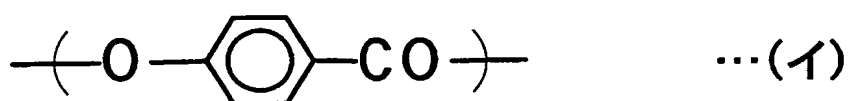
本発明の（B）液晶ポリエステルはサーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルで、公知のものを使用できる。例えば、p-ヒドロキシ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートの主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸および2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸お



よび 4, 4'-ジヒドロキシビフェニルならびにテレフタル酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステルなどが挙げられ、特に制限はない。本発明で使用する (B) 液晶ポリエステルとしては、下記構造単位 (イ)、(ロ)、および必要に応じて (ハ) および/または (ニ) からなるものが好ましく用いられる。

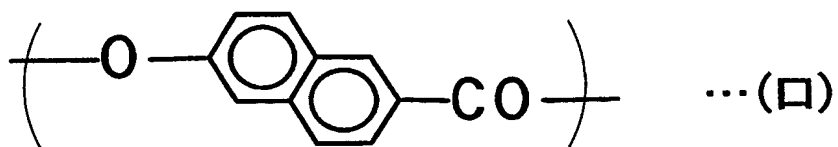
【0017】

【化2】



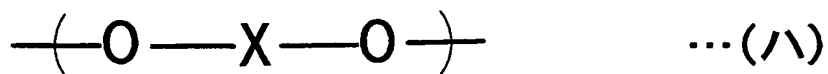
【0018】

【化3】



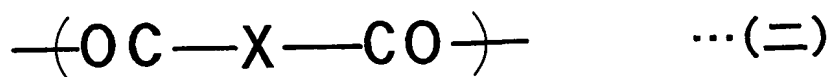
【0019】

【化4】



【0020】

【化5】

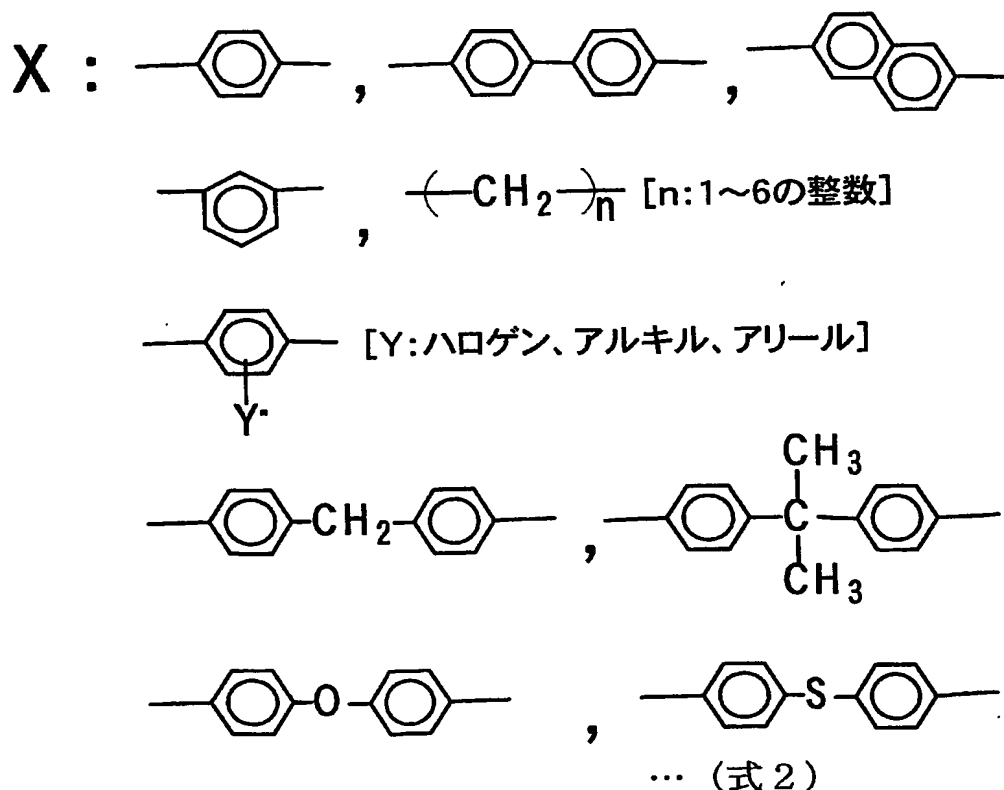


【0021】

ここで、構造単位（イ）、（ロ）はそれぞれ、p-ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステル構造単位と、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸から生成した構造単位である。構造単位（イ）、（ロ）を使用することで、優れた耐熱性、流動性や剛性などの機械的特性のバランスに優れた本発明の熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。上記構造単位（ハ）、（二）中のXは、下記（式2）よりそれぞれ任意に1種あるいは2種以上選択することができる。

【0022】

【化6】



## 【0023】

構造式 (ハ) において好ましいのは、エチレングリコール、ハイドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール A それぞれから生成した構造単位であり、さらに好ましいのは、エチレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンであり、特に好ましいのは、エチレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルである。構造式 (ニ) において好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ジカルボキシナフタレンそれぞれから生成した構造単位であり、さらに好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸である。

## 【0024】

構造式 (ハ) および構造式 (ニ) は、上記に挙げた構造単位を少なくとも 1 種あるいは 2 種以上を併用することができる。具体的には、2 種以上併用する場合、構造式 (ハ) においては、1) エチレングリコールから生成した構造単位／ハイドロキノンから生成した構造単位、2) エチレングリコールから生成した構造単位／4, 4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、3) ハイドロキノンから生成した構造単位／4, 4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、などを挙げることができる。

## 【0025】

また、構造式 (ニ) においては、1) テレフタル酸から生成した構造単位／イソフタル酸から生成した構造単位、2) テレフタル酸から生成した構造単位／2, 6-ジカルボキシナフタレンから生成した構造単位、などを挙げるができる。ここでテレフタル酸量は 2 成分中、好ましくは 40 wt % 以上、さらに好ましくは 60 wt % 以上、特に好ましくは 80 wt % 以上である。テレフタル酸量を 2 成分中 40 wt % 以上とすることで、比較的に流動性、耐熱性が良好な樹脂組成物となる。液晶ポリエステル (B) 成分中の構造単位 (イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ) の使用分割は特に限定されない。ただし、構造単位 (ハ) と (ニ) は基本的にはほぼ等モル量となる。

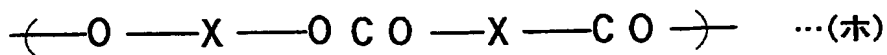
## 【0026】

また、構造単位 (ハ)、(ニ) からなる構造単位 (ホ) を、(B) 成分中の構

造単位として使用することもできる。具体的には、1) エチレングリコールとテレフタル酸から生成した構造単位、2) ハイドロキノンとテレフタル酸から生成した構造単位、3) 4, 4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸から生成した構造単位、4) 4, 4'-ジヒドロキシビフェニルとイソフタル酸から生成した構造単位、5) ビスフェノールAとテレフタル酸から生成した構造単位、などを挙げることができる。

【0027】

【化7】



【0028】

本発明の(B)液晶ポリエステル成分には、必要に応じて本発明の特徴と効果を損なわない範囲で、他の芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸から生成する構造単位を導入することができる。

本発明の(B)成分の熔融時での液晶状態を示し始める温度(以下、液晶開始温度という)は、好ましくは150~350℃、さらに好ましくは180~320℃である。液晶開始温度をこの範囲にすることは、得られる樹脂製シート中に黒色異物が少なくなり、好ましい。

【0029】

本発明の(C)I価、II価、III価またはIV価の金属元素を含有する化合物は、I価、II価、III価またはIV価の金属を含有する無機化合物または有機化合物である。本発明の(C)成分は、本質的に金属元素を主たる構成成分とする化合物である。(C)成分におけるI価、II価、III価またはIV価をとりうる金属元素の具体例として、Li、Na、K、Zn、Cd、Sn、Cu、Ni、Pd、Co、Fe、Ru、Mn、Pb、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ti、Ge、Sbが挙げられる。中でもZn、Mg、Ti、Pb、Cd、Sn、Sb、Ni、Al、Ge元素が好ましく、さらにはZn、Mg、Ti元素が好ましい。樹脂組成物あるいはフィルムそのものとしての剥離がなく、フィルム

の靱性を大きく向上させる観点から、I 価、II 価、III 価または IV 価の金属元素が Zn 元素および／または Mg 元素であることが特に好ましい。

#### 【0030】

(C) I 価、II 価、III 価または IV 価の金属元素を含有する化合物の具体例として、上記金属元素の酸化物、水酸化物、アルコキサイド塩、脂肪族カルボン酸塩、酢酸塩が望ましい。さらに、好ましい酸化物の例としては、ZnO、MgO、TiO<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、PbO、CdO、SnO、SbO、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeOなどが挙げられる。また、好ましい水酸化物の例としては、Zn(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ti(OH)<sub>4</sub>、Ti(OH)<sub>2</sub>、Pb(OH)<sub>2</sub>、Cd(OH)<sub>2</sub>、Sn(OH)<sub>2</sub>、Sb(OH)<sub>2</sub>、Sb(OH)<sub>3</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、Ge(OH)<sub>2</sub>などが挙げられる。また好ましいアルコキサイド塩の例としては、Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>、Ti(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub>などが挙げられる。また好ましい脂肪族カルボン酸塩の例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸チタニウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸カドニウム、ステアリン酸すず、ステアリン酸アンチモン、ステアリン酸ニッケル、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸ゲルマニウムなどが挙げられる。中でも特に好ましい具体例は、ZnO、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>、Ti(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub>、酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、が挙げられる。さらに層剥離の無さの観点から、ZnO、Mg(OH)<sub>2</sub>が好ましい。またこれらの(C)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、不純物を含んでいてもよい。

#### 【0031】

本発明の(D)シラン化合物とは、官能基含有シラン化合物のことであり、アミノ基、ウレイド基、エポキシ基、イソシアネート基、及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を含有するシラン化合物である。官能基含有シラン化合物は、通常、これらの官能基のうちのいずれか1個を分子中に含有するものであればよいが、場合によっては、これらの官能基の2種以上を分子中に含有するものであっても良い。

#### 【0032】

また、本発明で使用するシラン化合物は、通常、前記のような官能基を分子中に含有するアルコキシシランである。官能基含有シラン化合物の具体例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、などのアミノ基を含有するシラン化合物； $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルメチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルメチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基を含有するシラン化合物； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどのエポキシ基を含有するシラン化合物； $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリクロロシランなどのイソシアネート基を含有するシラン化合物； $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルジメトキシシランなどのメルカプト基を含有するシラン化合物；等が挙げられる。

### 【0033】

さらに、フィルムの靱性の観点から、アミノ基を有するシラン化合物が好ましい。すなわち、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルト

リエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、が好ましい。

本発明におけるフィルムの樹脂組成は、ポリフェニレンエーテル系樹脂を50重量%以上含有するものである。フィルムの耐熱性、難燃性、離型性、耐吸湿性の観点から、この含有量は、60%以上が好ましく、さらには70%以上が好ましい。

#### 【0034】

(A) ポリフェニレンエーテル系樹脂の配合量は、50～99.5重量部で、好ましくは60～99重量部で、さらに好ましくは70～98重量部である。この配合量が99.5重量部より多いと、流動性が大きく低下し、トルク（押出機の負荷）の観点から押出機の設定温度を高くする必要がある、このことは、フィルム中に含まれる黒色異物が多くなる。この配合量が50重量部より少ないと、フィルムの厚みむらが悪化し、フィルムの層はくりが顕著になる。ここで、黒色異物は、黒点とかこげとかチャーとか呼ばれるものであり、フィルムに好ましからざる影響を与えるものである。

#### 【0035】

本発明における(B)成分の液晶ポリエステルの配合量は、0.5～50重量部で、好ましくは1～40重量部で、さらに好ましくは2～30重量部である。この配合量が50重量部より多いと、液晶ポリマーの異方性のため、フィルムの厚みむら低下を招いてしまう。この配合量が0.5重量部より少ないと、流動性が大きく低下し、フィルム中の黒色異物が多くなってしまう。またフレキシブルプリント基板のベースフィルムであるポリイミドフィルムとの離型性や剛性の観点から、液晶ポリエステルが上記配合量にあることが好ましい。

#### 【0036】

本発明における(C)成分の配合量は、(A)と(B)の合計100重量部に対して、0.1～10重量部含有することが好ましく、さらに0.2～5重量部が好ましく、特にさらには0.4～3重量部が好ましい。この(C)成分の含有量は、0.1重量部より少ないとフィルムそのものの層剥離が顕著になってしま

い、10重量部より多いと比重が大きくなるし、耐熱性が低下することがある。

本発明における(D)成分の配合量は、(A)と(B)の合計100重量部に対して、0.1～5重量部含有することが好ましく、さらに0.15～3重量部が好ましく、特にさらには0.2～1重量部が好ましい。この(D)成分の含有量は、0.1重量より少ないとフィルムそのものの層剥離が顕著になってしまい、5重量部より多いと、本発明の組成物が安定して得られないことがある。

#### 【0037】

本発明では、上記の成分の他に、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の附加的成分、例えば、酸化防止剤、難燃剤（有機リン酸エステル系化合物、フォスファゼン系化合物、シリコーン系化合物）、エラストマー（エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／1-ブテン共重合体、エチレン／プロピレン／非共役ジエン共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン／プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体、ABSなどのオレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマー、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物）、可塑剤（オイル、低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等）、難燃助剤、耐候（光）性改良剤、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわない。

#### 【0038】

本発明のプリント基板製造用フィルムは、上記の樹脂組成を有する熱可塑性の単層フィルムである。フィルムの厚みは、3～200 $\mu$ mである。コスト、取り扱い性の観点から、さらに10～100 $\mu$ mが好ましく、特に20～50 $\mu$ mが好ましい。

本発明の樹脂組成物は種々の方法で製造することができる。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー等による加熱溶融混練方法が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた溶融混練方法が最も好ましい。この際の溶融混練温度は特に限定されるものでは



ないが、通常 150～350℃の中から任意に選ぶことができる。

#### 【0039】

本発明のプリント基板製造用離型フィルムは、上記で得られた樹脂組成物を原料とし、押出フィルム成形により得ることもできるし、本発明の樹脂組成由来の成分を押出フィルム成形機に直接投入し、ブレンドとフィルム成形を同時に実施して得ることもできる。

本発明のプリント基板製造用離型フィルムは、押出しチューブラー法、場合によってはインフレーション法とも呼ばれる方法にて製造することができる。円筒から出てきたパリソンがすぐに冷却してしまわないように、50～290℃の温度範囲の中から適宜選択して、パリソンの温度制御することがシート厚みを均一にし、層剥離のないシートを作成する上で極めて重要である。

#### 【0040】

一方、本発明のプリント基板製造用離型フィルムは、Tダイ押出成形によって製造することができる。この場合、無延伸のまま用いてもよいし、1軸延伸してもよいし、2軸延伸することによっても得られる。シートの強度、剛性を高めたい場合は、延伸することが効果的である。

こうして得られた本発明のプリント基板製造用離型フィルムは、離型性、難燃性、耐吸湿性、耐熱性、剛性に優れ、フレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムである。

#### 【0041】

本発明を以下、実施例に基づいて説明する。但し本発明はその主旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

製造例 1：ポリフェニレンエーテル（PPE-1）の製造例

2, 6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た還元粘度 0.42 のパウダー状のポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）である。

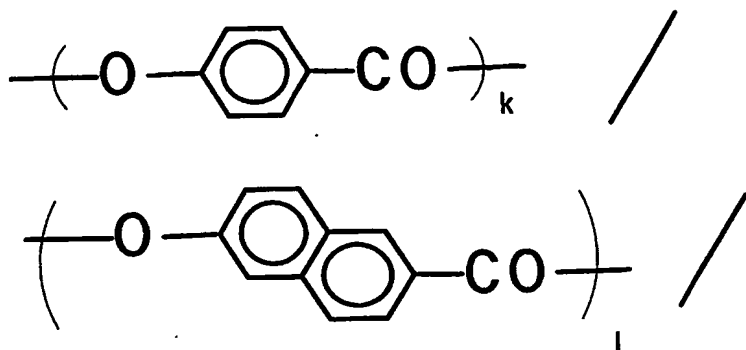
製造例 2：液晶ポリエステル（LCP-1）の製造例

窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、無水酢酸を仕込み、加熱溶解し、重縮合することにより、以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル（LCP-1）を得た。なお、組成の成分比はモル

比を表す。

【0042】

【化8】



$$k/l = 0.73/0.27$$

【0043】

各樹脂組成物のフィルム成形と物性評価を、以下の方法に従って実施した。

(1) インフレーション成形

得られたペレットを、シリンダー温度290℃、円筒状ダイス温度290℃に設定したスクリュウ径50mmの押出機を用い、チューブラー法により、押出シート成形を実施した。ブローする空気の圧力は厚みが50μmになるように設定した。

(2) Tダイ押出成形

得られたペレットを、シリンダー温度300℃、Tダイ温度300℃に設定したスクリュウ径65mmのベント付き単軸押出機を用い、吐出量60kg/hr、Tダイスリットの厚み0.15mm、ダイスリットの幅650mm、圧延ローラ表面温度130℃、厚みが50μmになるように、引き取り速度を制御し、押出フィルム成形を実施した。

【0044】

(3) 離型性

厚さ25μmのポリイミドフィルム（デュポン社製：カプトン（登録商標））をベースフィルムとし、厚さ20μmのエポキシ系接着剤を介し、厚さ35μm

、幅  $50\mu\text{m}$  の銅箔が接着された銅張り積層板 (ア) を得た。次に厚さ  $25\mu\text{m}$  のポリイミドフィルム (デュボン社製: カプトン (登録商標)) 上に、流動開始温度  $80^\circ\text{C}$  のエポキシ系接着剤を厚さ  $20\mu\text{m}$  で塗布してカバーレイフィルム (イ) を得た。上記 (1) か (2) で得られた厚さ  $50\mu\text{m}$  の単層フィルムを離型フィルム (ウ) とした。(イ) のエポキシ系接着剤層が (ア) の銅箔側に接するように、(ウ)、(ア)、(イ)、(ウ) の順にフィルムを重ね、 $190^\circ\text{C}$ 、 $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、1 分間、熱プレスを実施し、フレキシブルプリント基板を得た。この熱プレスの後、離型フィルム (ウ) とポリイミドフィルム (ア、イ) を引き剥がす際、以下の判断基準に従って、離型性を判断した。

○: 全く抵抗なく、剥がれる。

△: 剥がす際、少し抵抗がある。

×: 接着して、剥がれない。

#### 【0045】

##### (4) 難燃性

Underwriters Laboratories の UL-94 フィルム規格に準じたフィルム形状 (筒状) 及び炎に調節し、各 3 枚につき、接炎時間を 3 秒間、1 回実施し、以下の判断基準にて判定した。

○: 滴下せず、3 枚とも 10 秒以内に自己消火したもの。

△: 1 度滴下し、自己消火したもの。

×: 燃え続けながら、激しく滴下したものが 1 枚以上あったもの。

#### 【0046】

##### (5) 吸湿性

上記 (1) か (2) で得られたフィルムをサイズ  $100 \times 190\text{mm}$  角に切り取り、恒温恒湿槽 (タバイエスペック (株) 製、PL-3FP) を用い、 $85^\circ\text{C}$ 、95% 相対湿度の加温加湿環境下に、48 時間曝した後、以下の式に従って、重量増加率 ( $\Delta w$ ) を求めた。各 2 枚フィルムの平均値をとった。

$$\text{重量増加率 } (\Delta w) (\%) = (w_1 - w_0) / w_0 \times 100$$

( $w_1$ : 加温加湿後のフィルム重量 (g)、 $w_0$ : 加温加湿前に、 $100^\circ\text{C}$ 、2 時間熱風乾燥機中にて乾燥し、デシケーター中にて室温まで冷却したフィルム重

量 (g) )

重量増加率 ( $\Delta w$ ) の値が小さい方が、耐吸湿性に優れることを意味する。

#### 【0047】

##### (6) 耐熱性

得られたペレットを、シリンダー温度 320/330/320/310℃、射速 85%、金型温度 90℃ に設定した射出成形機 [IS-80EPN: 東芝機械 (株) 社製] を用いて成形を行った。ただし、比較例 1 と比較例 2 については、シリンダー設定温度を全て 280℃ にて実施した。厚み 3.2 mm × 長さ 127 mm × 幅 12.7 mm の ASTM タンザク試験片に成形した。得られた成形片を用いて、ASTM D648 に準拠し、0.45 MPa 荷重下での荷重たわみ温度を測定した。

##### (7) 剛性

上記 (6) と同じ試験片を用い、オートグラフ (AG-5000、島津製作所 (株) 社製) を用い、ASTM D790 に準拠し、23℃ の温度雰囲気にて、曲げ弾性率、曲げ強度を測定した。

#### 【0048】

##### 【実施例 1】

ポリフェニレンエーテル (PPE-1) と液晶ポリエステル (LCP-1) と酸化亜鉛 (ZnO、銀嶺-A、東邦亜鉛 (株) 製) を、表 1 に示す割合 (重量部) で、トップフィード側バレル温度のみ 250℃、それ以外のバレル温度とダイヘッド温度は全て 310℃ に設定したベントポート付き二軸押出機 (ZSK-25; WERNER & PFLEIDERER 社製) を用いて熔融混練し、ペレットとして得た。このペレットを用い、上記 (1) に示したインフレーションによる成形により、平均厚み 51  $\mu$ m のフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 1 に示した。荷重たわみ温度は、184℃ であった。曲げ弾性率は、2,670 MPa であった。

#### 【0049】

##### 【実施例 2】

酸化亜鉛の代わりに、(C) 成分として、水酸化マグネシウム (Mg(OH)

2、特級、和光純薬（株）製）を用いたこと以外は、実施例1と同様に実施して、ペレットを得た。上記（2）に示したTダイ押出成形により、平均厚み50 $\mu$ mのフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、183℃であった。曲げ弾性率は、2,650MPaであった。

#### 【0050】

##### 【実施例3】

酸化亜鉛の代わりに、（D）成分として、アミノ基を含有するシラン化合物（シラン1、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、KBM-602、信越化学工業（株）製）を用い、各成分を表1に示す割合（重量部）で配合したこと以外は、実施例1と同様に実施して、ペレットを得た。上記（2）に示したTダイ押出成形により、平均厚み50 $\mu$ mのフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、182℃であった。曲げ弾性率は、2,590MPaであった。

#### 【0051】

##### 【実施例4】

酸化亜鉛の代わりに、（D）成分として、アミノ基を含有するシラン化合物（シラン2、N- $\beta$ （アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、KBM-603、信越化学工業（株）製）を用い、各成分を表1に示す割合（重量部）で配合したこと以外は、実施例1と同様に実施して、ペレットを得た。上記（1）に示したインフレーション成形により、平均厚み49 $\mu$ mのフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、180℃であった。曲げ弾性率は、2,550MPaであった。

#### 【0052】

##### 【実施例5】

ペレットとして、ポリフェニレンエーテルとポリスチレン系樹脂とのアロイである高耐熱変性PPE（ザイロンX9102（登録商標）、旭化成（株）製）を

用い、(1)に示したインフレーション成形により、平均厚み $50\mu\text{m}$ のフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、 $160^{\circ}\text{C}$ であった。曲げ弾性率は、 $2,360\text{MPa}$ であった。

#### 【0053】

##### 【比較例1】

ペレットとして、ポリ4-メチルー1-ペンテン系樹脂(RT18、TPX(登録商標)、三井化学(株)製)を用い、(1)に示したインフレーション成形により、平均厚み $51\mu\text{m}$ のフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、 $100^{\circ}\text{C}$ であった。曲げ弾性率は、 $1,280\text{MPa}$ であった。

#### 【0054】

##### 【比較例2】

ペレットとして、ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET、NEH2050、ユニチカ(株)製)を用い、(2)に示したTダイ押出成形により、平均厚み $50\mu\text{m}$ のフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、 $75^{\circ}\text{C}$ であった。曲げ弾性率は、 $2,420\text{MPa}$ であった。

#### 【0055】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
(A) PPE-1	95	95	95	97			
(B) LCP-1	5	5	5	3			
(C) ZnO	0.8						
(C) Mg(OH)2		0.8					
(D) シラン1			0.2				
(D) シラン2				0.5			
変性PPE X9102					100	100	
TPX							100
PET							
離型性	○	○	○	○	○	○	△
難燃性	○	○	○	○	△	×	×
耐吸湿性 Δw(%)	0.024	0.026	0.032	0.035	0.043	0.019	0.56
組 成							
評 価							

【0056】

以上のことから、本発明によるポリフェニレンエーテル系樹脂を主成分とする樹脂組成を有する単層フィルムが、離型性、難燃性、耐吸湿性、耐熱性、剛性に優れ、フレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムであることがわかる

【 0 0 5 7 】

## 【発明の効果】

本発明により、離型性、難燃性、耐吸湿性、耐熱性および剛性に優れる、フレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムを提供することが可能となった



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 離型性、難燃性、耐吸湿性、耐熱性および剛性に優れる、フレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムを提供すること。

【解決手段】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂を 5 0 重量%以上含有する樹脂組成を有する単層フィルムである、プリント基板製造用離型フィルム。

【選択図】 選択図なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)  
【提出日】 平成15年10月 7日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-113843  
【承継人】  
【識別番号】 303046314  
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
【代表者】 藤原 健嗣  
【提出物件の目録】  
【物件名】 商業登記簿謄本 1  
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号  
【物件名】 承継証明書 1  
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号

特願 2 0 0 3 - 1 1 3 8 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 0 3 3 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名

旭化成株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 1 3 8 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 3 0 4 6 3 1 4 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

新規登録

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

旭化成ケミカルズ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**